

Katalytisches Verfahren zur Herstellung von Carbonyl-Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von aliphatischen und aromatischen Carbonyl-Verbindungen mit mindestens einer Aldehyd- bzw. Ketonfunktion, wobei diese Verbindungen auch gleichzeitig Aldehyd- und Ketonfunktionen aufweisen können.

Die vorstehend genannte Klasse von Verbindungen umfasst nennenswerte Produkte, die im allgemeinen wichtige Zwischen- oder Endprodukte in verschiedenen Gebieten der sekundären und feinchemischen Industrie darstellen.

Aufgrund der Wichtigkeit der genannten Produkte wurden für deren Herstellung schon viele Verfahren vorgeschlagen. In einigen dieser Verfahren werden als Ausgangsstoffe Alkyl- oder Hydroxyalkyl-Verbindungen verwendet.

In jedem Fall sind jedoch die bisher bekannten Verfahren nicht allgemein verwendbar oder für die industrielle Anwendung zu kompliziert und teuer.

Sie zeigen vor allem dann eine ungenügende Selektivität, wenn es darum geht, Polyaldehyde bzw. Polyketone herzustellen, d.h. Produkte, welche im gleichen Molekül mehrere Aldehyd- bzw. Ketonfunktionen aufweisen.

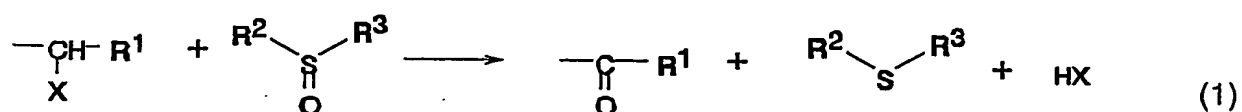
Verwendet man dafür die bisher bekannten direkten Oxidationsverfahren, wie z.B. beschrieben in den Patenten DE 2605678, CH 609318 oder DE 2944477, dann entstehen gemischt-oxidierte Produkte, bei denen sich am gleichen Molekül kombiniert sowohl Carboxyl-, Hydroxyalkyl- und Formyl- bzw. Ketongruppen befinden.

So beträgt beispielsweise die Selektivität bei der Herstellung von 4,4'-Oxybis(benzaldehyd) aus 4,4'-Oxybis(toluen) nach den bisher bekannten direkten Oxidationsverfahren im allerbesten Fall 30 – 40 mol%.

Ferner ist bekannt, dass Verbindungen mit funktionellen Gruppen der Formel I,



worin R¹ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, X Halogen und n = 1 bedeuten,



mit Sulfoxiden, worin R² und R³ Alkyl oder Aryl bedeuten, zu Aldehyd- bzw. Ketongruppen und Sulfiden gemäss Reaktion (1) reagieren [Kornblum et al., J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 4113].

In analoger Weise können auch funktionelle Gruppen der Formel I, worin X Hydroxyl bedeutet, mit Sulfoxiden in Aldehyd- bzw. Ketongruppen und Sulfide überführt werden, wenn die Hydroxylgruppe mit einem vorgängig derivatisierten Sulfoxid reagiert, wie z.B. derivatisiert mit Säurechloriden [Omura et al., Tetrahedron 1978, 34, 1651; Mancuso et al., Synthesis, 1981, 165], Dicyclohexylcarbodiimid [Pfitzner et al., J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 5661] oder Säureanhydriden [Albright et al., J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 2416].

Schliesslich ist vor kurzem bekannt geworden, dass funktionelle Gruppen der Formel I, worin R¹ Alkyl oder Aryl und X Wasserstoff bedeuten, mit Sulfoxiden und bei Anwesenheit von Polyoxomolybdaten ebenfalls gemäss Reaktion (1) zu Ketonen und Sulfiden reagieren [Khenkin et al., J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 4198].

In allen diesen Fällen, welche durch Reaktion (1) beschrieben werden, entsteht aus Sulfoxiden die stöchiometrische Menge der entsprechenden Sulfide.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, aliphatische und aromatische Carbonyl-Verbindungen mit hoher Selektivität in einem katalytischen Verfahren herzustellen.

Die Aufgabe wird durch ein katalytisches Verfahren gemäss Patentanspruch 1 gelöst, indem das entstehende Sulfid durch Zugabe eines geeigneten Oxidationsmittels fortlaufend zum entsprechenden Sulfoxid zurückoxidiert wird, so dass das Sulfoxid oder das Sulfid lediglich als Katalysator eingesetzt werden muss.

Das Verfahren wird im Folgenden beschrieben.

Ausgangsstoff dieses katalytischen Verfahrens bildet eine Verbindung, welche mindestens eine ($n \geq 1$) funktionelle Gruppe der Formel I,



worin R^1 Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, X Wasserstoff oder eine während der katalytischen Reaktion gegen die Sulfinylgruppe eines Sulfoxids substituierbare Gruppe und n ganzzahlige Werte zwischen 1 und 8 bedeuten. Diese Verbindung wird in Gegenwart eines Sulfoxids und/oder eines Sulfids bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisensalzen oder Redoxpaaren wie Fe/Cu- oder Ag/Cu-Salzen mittels eines Oxidationsmittels mit einem Redoxpotential von $E_0 > +2 \text{ V vs. NHE}$ (Normal-Wasserstoffelektrode), vorzugsweise mittels eines Persulfatsalzes oxidiert. Durch die Anwesenheit des Sulfoxids und/oder eines Sulfids wird es erst möglich, die gewünschten Carbonylverbindungen mit sehr hoher Selektivität herzustellen, wobei die Bildung von Alkoholen, Carbonsäuren, Dimerisationsprodukten und anderen sekundären Nebenprodukten entscheidend herabgesetzt, bzw. im Wesentlichen verhindert wird.

Diese überraschende Erscheinung des erfindungsgemässen Verfahrens ist der intermediären Ausbildung von funktionellen Gruppen der Formel II zuzuschreiben,



worin R^1 Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, R^2 und R^3 Alkyl oder Aryl, n ganzzahlige Werte zwischen 1 und 8 bedeuten. Als Sulfoxide finden Dialkyl-, Alkylaryl- oder Diarylsulfoxide, sowie deren Gemische Anwendung. Als Sulfide finden Dialkyl-, Alkylaryl- oder Diarylsulfide, sowie deren Gemische Anwendung. Die Sulfoxide dienen als Sauerstoff-Transferkatalysatoren, die entweder in der Reaktionslösung löslich oder an einem im

Reaktionsgemisch aufgeschlämmten Festkörper immobilisiert sind. Die Sulfide sind entweder in der Reaktionslösung löslich oder an einem im Reaktionsgemisch aufgeschlämmten Festkörper immobilisiert.

Der Stoffmengenanteil des Sulfoxids und/oder des Sulfids beträgt 1 – 90 mol% bezogen auf die gebildete Aldehyd- bzw. Ketonfunktion. Im Weiteren ist auch ein Stoffmengenanteil des Sulfoxids und/oder des Sulfids von 1 – 500 mol% einsetzbar, wenn es z.B. die kinetischen Reaktionsbedingungen erfordern. Auch in diesem Fall kommt der Rückoxidation des intermediär gebildeten Sulfids eine wesentliche Bedeutung zu.

Die Gegenwart eines Sulfoxids und/oder eines Sulfids im Reaktionsgemisch kann in verschiedenster Weise erfolgen.

Das Sulfoxid oder das Sulfid können allein oder in einem Gemisch von Sulfoxiden oder Sulfiden vorliegen. Im Weiteren können das Sulfoxid neben dem Sulfid je einzeln oder je in einem Gemisch vorliegen.

Überraschenderweise führt die Verwendung von mindestens einem Sulfoxid und/oder mindestens einem Sulfid im Reaktionsgemisch zur hohen Selektivität.

Eisensalze allein oder in Kombination mit Silbersalzen dienen primär zur Spaltung des Persulfats zum eigentlichen Oxidationsmittel, dem Sulfat-Radikalanion. Die Verwendung eines Kupfersalzes zusammen mit einem Eisen- bzw. Silbersalz erweist sich als vorteilhaft bei der selektiven Herstellung von Carbonyl-Verbindungen. So wird beispielsweise die Bildung von Dimerisierungsprodukten wirkungsvoll unterdrückt.

Das beschriebene Verfahren kann ausgeführt werden durch graduellen Zusatz des Persulfats in Form von Pulver oder in einer wässrigen Lösung unter heftigem Rühren zum vorgelegten Ausgangsstoff, der in einem inerten organischen Lösungsmittel, in Wasser oder in einem Gemisch davon gelöst ist. Das Sulfoxid und/oder das Sulfid kann in diesem Reaktionsgemisch gelöst oder aufgeschlämmt vorliegen.

Die umfassendsten Bedingungen, welche in Bezug auf den Ausgangsstoff die beste Selektivität ergeben, sind der Zusatz eines Sulfoxids und/oder eines Sulfids und die graduelle Zugabe einer wässrigen Lösung von Persulfat unter heftigem Rühren zu einem Gemisch des Ausgangsstoffes gelöst in Wasser mit einem Anteil an organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel. Besonders geeignete Lösungsmittel sind

Acetonitril, Methyl- und Ethylalkohol, Aceton, Essigsäure, Dimethylformamid, Acetamid.

Vorzugsweise beträgt der Mengenanteil des organischen Lösungsmittels im Gemisch mit Wasser 25 – 75% bezogen auf das Wasser.

Wirksame Metallsalze sind beispielsweise:

- a) Alle wasserlöslichen Eisensalze, vorzugsweise Sulfate, Nitrate und Acetate;
- b) alle wasserlöslichen Silbersalze, insbesondere Sulfate, Nitrate und Acetate;
- c) alle wasserlöslichen Kupfersalze, vorzugsweise Sulfate, Nitrate und Acetate.

In der Regel beträgt die Konzentration des Eisen- oder Silbersalzes 0.005 – 10 mol% bezogen auf den zu oxidierenden Ausgangsstoff. Das Kupfersalz wird in den Redox-paaren vorzugsweise in einem Molverhältnis von Fe : Cu oder Ag : Cu von 0.1 – 3 eingesetzt.

In der Regel wird die Oxidation bei einer Temperatur von 10 – 100°C ausgeführt.

Erfindungsgemäss kann dem Verfahren auch ein Gemisch von Ausgangsstoffen zu Grunde gelegt werden, wobei eine ähnlich hohe Selektivität an Carbonyl-Verbindungen erzielt wird.

Mit dem erfindungsgemässen katalytischen Oxidationsverfahren kann die Selektivität der hergestellten Carbonyl-Verbindungen unter optimierten Reaktionsbedingungen erheblich, teilweise auf über 90% gesteigert werden.

An Hand der nachstehenden Beispiele wird die vorliegende Erfindung detailliert erläutert, ohne den Anspruch zu erheben, das erfindungsgemässe technische Potential voll beschrieben zu haben, insbesondere sind die Beispiele in keiner Weise optimiert worden.

Beispiel 1: Herstellung von 4,4'-Oxybis(benzaldehyd)

In einem mit Argon begasten 100 ml Reaktor werden 2 g 4,4'-Oxybis(toluen)

(CAS Reg. Nr. 1579-40-4) [10 mmol] in 39.2 ml Acetonitril unter Zusatz von 0.8 ml Dimethylsulfoxid [11.2 mmol] bei 75 °C gelöst. Zur Lösung werden 60 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, 30 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 10 ml Wasser beigelegt. 10.8 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gelöst in 30 ml Wasser werden anschliessend unter heftigem Rühren zugetropft. Nach 45 Minuten ist die Reaktion beendet. Die organische Phase wird mit Ethylacetat erschöpfend extrahiert. Die gebildeten Produkte werden mit Hilfe der HPLC untersucht.

Die Ausbeute des Dialdehyds 4,4'-Oxybis(benzaldehyd) (CAS Reg. Nr. 2215-76-1) beträgt 87 mol%. Damit liegt diese Ausbeute gegenüber den Ausbeuten mit bisher bekannten Oxidationsverfahren von 30 - 40% wesentlich höher, wodurch sich die Selektivität des erfindungsgemässen Verfahrens auszeichnet.

Beispiel 2: Herstellung von 4,4'-(1-Methylethan-1,1-diyl)-bis(benzaldehyd)

In einem mit Argon begasten 100 ml Reaktor wurden 2.24 g 1,1'-(1-Methylethan-1,1-diyl)-bis(4-methyl-benzen) (CAS Reg. Nr. 1823-31-0) [10 mmol] in 39.2 ml Acetonitril unter Zusatz von 0.8 ml Dimethylsulfoxid [11.2 mmol] bei 75°C gelöst. Zur Lösung wurden 60 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und 30 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 10 ml Wasser beigelegt. 10.8 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gelöst in 30 ml Wasser wurden anschliessend unter heftigem Rühren zugetropft. Nach 100 Minuten ist die Reaktion beendet. Die organische Phase wird mit Ethylacetat erschöpfend extrahiert.

Die Ausbeute des Dialdehyds 4,4'-(1-Methylethan-1,1-diyl)-bis(benzaldehyd) (CAS Reg. Nr. 46948-52-1) beträgt 86 % HPLC.

Beispiel 3: Herstellung von Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd

In einem mit Argon begasten 100 ml Reaktor wurden 1.82 g 4,4'-Dimethyl-biphenyl (CAS Reg. Nr. 613-33-2) [10 mmol] in 39.2 ml Acetonitril unter Zusatz von 0.8 ml Dimethylsulfoxid [11.2 mmol] bei 70°C gelöst. Zur Lösung wurden 60 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und 50 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 10 ml Wasser beigelegt. 11.8 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gelöst in 30 ml Wasser wurden anschliessend unter heftigem Rühren zugetropft. Nach 250 Minuten ist die Reaktion beendet. Die organische Phase wird mit Ethylacetat erschöpfend extrahiert.

Die Ausbeute des Dialdehyds Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd (CAS Reg. Nr. 66-98-8) beträgt 85 mol%.

Beispiel 4: Herstellung von 4-Methoxy-benzaldehyd

In einem mit Argon begasten 100 ml Reaktor wurden 2.44 g 1-Methoxy-4-methylbenzen (CAS Reg. Nr. 104-93-8) [20 mmol] in 39 ml Acetonitril unter Zusatz von 1.0 ml Dimethylsulfoxid [14.1 mmol] bei 70°C gelöst. Zur Lösung wurden 65 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und 30 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 10 ml Wasser beigelegt. 11.0 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gelöst in 30 ml Wasser wurden anschliessend unter heftigem Rühren zugetropft. Nach 120 Minuten ist die Reaktion beendet.

Die Ausbeute des Monoaldehyds 4-Methoxy-benzaldehyd (CAS Reg. Nr. 123-11-5) beträgt 92 mol%.

Beispiel 5: Herstellung von 4,4'-Oxybis(benzaldehyd)

In einem mit Argon begasten 100 ml Reaktor werden 2 g 4,4'-Oxybis(toluen) (CAS Reg. Nr. 1579-40-4) [10 mmol] in 39.2 ml Acetonitril unter Zusatz von 0.9 ml Dimethylsulfoxid [11.0 mmol] bei 75 °C gelöst. Zur Lösung werden 60 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, 30 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 10 ml Wasser beigelegt. 16.2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gelöst in 30 ml Wasser werden anschliessend unter heftigem Rühren zugetropft. Nach 65 Minuten ist die Reaktion beendet. Die organische Phase wird mit Ethylacetat erschöpfend extrahiert. Die Ausbeute des Dialdehyds 4,4'-Oxybis(benzaldehyd) (CAS Reg. Nr. 2215-76-1) beträgt 84 mol%.

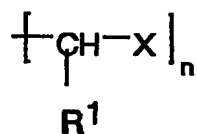
Beispiel 6: Herstellung von 4,4'-Oxybis(benzaldehyd)

In einem mit Argon begasten 100 ml Reaktor werden 2 g 4,4'-Oxybis(toluen) (CAS Reg. Nr. 1579-40-4) [10 mmol] in 39.2 ml Acetonitril unter Zusatz von 1.5 ml Methylphenylsulfoxid [11.0 mmol] bei 75 °C gelöst. Zur Lösung werden 60 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, 30 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 10 ml Wasser beigelegt. 16.2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gelöst in 30 ml Wasser werden anschliessend unter heftigem Rühren zugetropft. Nach 45 Minuten ist die Reaktion beendet. Die organische Phase wird mit Ethylacetat erschöpfend extrahiert.

Die Ausbeute des Dialdehyds 4,4'-Oxybis(benzaldehyd) (CAS Reg. Nr. 2215-76-1) beträgt 84 mol%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen und aromatischen Carbonyl-Verbindungen mit mindestens einer Aldehyd- bzw. Ketonfunktion, wobei diese Verbindungen auch gleichzeitig mindestens eine Aldehyd- und Ketonfunktion aufweisen können, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ausgangsstoff, der mindestens eine aliphatische und / oder aromatisch gebundene funktionelle Gruppe der Formel I



(I)

aufweist, worin R^1 Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, X Wasserstoff oder eine während der katalytischen Reaktion gegen die Sulfinylgruppe eines Sulfoxids substituierbare Gruppe, n ganzzahlige Werte zwischen 1 bis 8 bedeuten, in Gegenwart mindestens eines Sulfoxids und/oder mindestens eines Sulfids bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisensalzen oder Redoxpaaren von Eisen/Kupfer- oder Silber/Kupfersalzen mittels mindestens eines Oxidationsmittels mit einem Redoxpotential von $E_0 > +2 \text{ V vs. NHE}$, oxidiert wird, wobei das Sulfoxid und/oder das Sulfid in katalytischer Funktion verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von aliphatischen und aromatischen Mono- und Polyaldehyden mindestens ein Ausgangsstoff oxidiert wird, der mindestens eine aliphatisch und / oder aromatisch gebundene funktionelle Gruppe der Formel I aufweist, worin R^1 Wasserstoff bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von aliphatischen und aromatischen Mono- und Polyketonen mindestens ein Ausgangsstoff oxidiert wird, der mindestens eine aliphatisch und / oder aromatisch gebundene funktionelle Gruppe der Formel I aufweist, worin R^1 Alkyl oder Aryl bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von Carbonyl-Verbindungen, die sowohl aliphatisch oder aromatisch gebundene Aldehyd- als auch aliphatisch oder aromatisch gebundene Ketonfunktionen aufweisen, mindestens ein Ausgangsstoff oxidiert wird, der mindestens eine aliphatische und / oder aromatisch gebundene funktionelle Gruppe der Formel I aufweist, worin R^1 bei der Bildung von Aldehydfunktionen Wasserstoff und bei der Bildung von Ketonfunktionen Alkyl oder Aryl bedeutet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Sulfoxide Dialkyl-, Diaryl- oder Alkylarylsulfoxide und dass als Sulfide Dialkyl-, Diaryl- oder Alkylarylsulfide verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Sulfoxid und/oder mindestens ein Sulfid im Reaktionsgemisch verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Sulfoxid und/oder das mindestens eine Sulfid im Reaktionsgemisch gelöst wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Sulfoxid und/oder das mindestens eine Sulfid auf einem Festkörper immobilisiert und dieser im Reaktionsgemisch aufgeschlämmt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Sulfoxid und/oder das mindestens eine Sulfid mit einem Stoffmengenanteil von 1 – 90 mol% bezogen auf die gebildete Aldehyd- bzw. Ketonfunktion verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Sulfoxid und/oder das mindestens eine Sulfid mit einem Stoffmengenanteil von 1 – 500 mol% bezogen auf die gebildete Aldehyd- bzw. Ketonfunktion verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel in Form von Pulver oder in einer wässrigen Lösung eingesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Persulfatsalze oder ein Gemisch davon verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Persulfatsalze Alkali- oder Ammoniumpersulfat verwendet werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, dass wasserlösliche Eisensalze, vorzugsweise aus der Gruppe Sulfate, Nitrate und Acetate, allein oder im Gemisch mit wasserlöslichen Kupfersalzen verwendet werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, dass wasserlösliche Silbersalze, vorzugsweise aus der Gruppe Sulfate, Nitrate und Acetate, allein oder im Gemisch mit wasserlöslichen Kupfersalzen verwendet werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, dass wasserlösliche Kupfersalze, vorzugsweise aus der Gruppe Sulfate, Nitrate und Acetate, allein oder im Gemisch mit Eisen- oder Silbersalzen verwendet werden.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 16, dadurch gekennzeichnet, dass Eisen- oder Silbersalze in den Redoxpaaren in Konzentrationen von 0.005 – 10 mol% bezogen auf den zu oxidierenden Ausgangsstoff eingesetzt werden und dass das Kupfersalz in einem Molverhältnis von Fe : Cu oder Ag : Cu von 0.1 – 3 eingesetzt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation in einem inerten Reaktionsmedium aus der Gruppe Wasser, organisches Lösungsmittel und einem Gemisch davon, ausgeführt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Lösungsmittel Acetonitril, Methyl- und Ethylalkohol, Aceton, Essigsäure, Dimethylform-

amid oder Acetamid verwendet wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation bei einer Temperatur von 10 – 100°C ausgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CH 03/00749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C45/28 C07C47/575 B01J23/70 B01J23/745

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CH 609 318 A (BRICHIMA SPA) 28 February 1979 (1979-02-28) cited in the application claim 1; examples 1-9	1-20
A	K.E. PFITZNER ET.AL.: "SULFOXIDE-CARBODIIMIDE REACTIONS. I. A FACILE OXIDATION OF ALCOHOLS" J. AM. CHEM. SOC., vol. 87, 1965, pages 5661-5670, XP002272909 cited in the application SEITE 5666, LINKE SPALTE, ERSTES SCHEMA VON OBEN page 5666, left-hand column, line 24 - line 29	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 March 2004

Date of mailing of the international search report

25/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 609318	A	28-02-1979	IT 1054577 B	30-11-1981
			BE 850724 A1	16-05-1977
			CA 1076603 A1	29-04-1980
			CH 609318 A5	28-02-1979
			DE 2703641 A1	04-08-1977
			FR 2339588 A1	26-08-1977
			GB 1519426 A	26-07-1978
			JP 52111529 A	19-09-1977
			NL 7700852 A	02-08-1977
			US 4146582 A	27-03-1979

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/CH 03/00749

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C45/28 C07C47/575 B01J23/70 B01J23/745

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CH 609 318 A (BRICHIMA SPA) 28. Februar 1979 (1979-02-28) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-9	1-20
A	K.E. PFITZNER ET.AL.: "SULFOXIDE-CARBODIIMIDE REACTIONS. I. A FACILE OXIDATION OF ALCOHOLS" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 87, 1965, Seiten 5661-5670, XP002272909 in der Anmeldung erwähnt SEITE 5666, LINKE SPALTE, ERSTES SCHEMA VON OBEN Seite 5666, linke Spalte, Zeile 24 - Zeile 29	1-20

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

CH 03/00749

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH 609318 A	28-02-1979	IT 1054577 B	30-11-1981
		BE 850724 A1	16-05-1977
		CA 1076603 A1	29-04-1980
		CH 609318 A5	28-02-1979
		DE 2703641 A1	04-08-1977
		FR 2339588 A1	26-08-1977
		GB 1519426 A	26-07-1978
		JP 52111529 A	19-09-1977
		NL 7700852 A	02-08-1977
		US 4146582 A	27-03-1979
